

**MAGNETIC FLUID SEAL FOR ORGANIC SOLVENT**

Patent Number: JP11273930  
Publication date: 1999-10-08  
Inventor(s): TAKEISHI YOSHIYUKI;; YAMAMOTO SHO;; IMAMOTO YOSHIMI;; KODA MINORU;; SUGANO TAKAO  
Applicant(s): NOK CORP  
Requested Patent: ☐ JP11273930  
Application Number: JP19980090857 19980319  
Priority Number (s):  
IPC Classification: H01F1/34; C08K3/22; C08L71/00; C09K3/10  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetic fluid seal for organic solvent, wherein even when it is brought to contact with an organic solvent in liquid or gas state will not degrade its performance of stable sealing performance.

**SOLUTION:** A fluorine based magnetic fluid is used, wherein magnetic fine particles are dispersed in perfluoropolyether group base oil represented by general formula  $F(CF_3)_mCF_2O$  (Rf: perfluoroalkyl radical, m: integer of 5 or larger), using perfluoroethercarboxylic acid salt represented by general formula  $F(CF_3)_nCF_2O$  (M: alkali metal or ammonium radical, n: 4-50) and perfluoroethercarboxylic acid amides represented by general formula  $F(CF_3)_pCF_2O$  (p: 4-50, q: 2-20, r: 1-6).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273930

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 F 1/34		H 0 1 F 1/34	S
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	Y
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Q
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-90857	(71) 出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月19日	(72) 発明者	武石 淑之 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
		(72) 発明者	山本 祥 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
		(72) 発明者	今本 善美 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機溶媒用磁性流体シール

(57) 【要約】

【課題】 液体状態乃至気体状態の有機溶媒と接しても、その性能を劣化させることなく、シール性能を安定に保てる有機溶媒用磁性流体シールを提供する。

【解決手段】 (A)磁性微粒子を、(B)一般式  $F[CF(CF_3)_nCF_2O]_mCF(CF_3)_pCOOM$  (M:アルカリ金属またはアンモニウム基、 $n:4\sim50$ )で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸塩および(C)一般式  $F[CF(CF_3)_nCF_2O]_mCF(CF_3)_pCONH(CH_2)_qNH_2$  または  $F[CF(CF_3)_nCF_2O]_mCF(CF_3)_pCONH(CH_2)_rH$  ( $p:4\sim50$ ,  $q:2\sim20$ ,  $r:1\sim6$ )で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類を用いて、(D)一般式  $F[CF(CF_3)_nCF_2O]_mRf$  ( $Rf$ :パーフルオロアルキル基、 $m:5$ 以上の整数)で表わされるパーフルオロポリエーテル系基油中に分散せしめたフッ素ベース磁性流体を用いた有機溶媒用磁性流体シール。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)磁性微粒子を、(B)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_nCF(CF_3)_2COOM$  (ここで、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基であり、nは4~50である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸塩および(C)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_pCF(CF_3)_2CONH(CH_2)_qNH_2$  (ここで、pは4~50であり、qは2~20である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸アミド化合物を用いて、(D)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_mRf$  (ここで、Rfはパーフルオロアルキル基であり、mは5以上の整数である)で表わされるパーフルオロポリエーテル系基油中に分散せしめたフッ素ベース磁性流体を用いた有機溶媒用磁性流体シール。

【請求項2】 (A)磁性微粒子を、(B)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_nCF(CF_3)_2COOM$  (ここで、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基であり、nは4~50である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸塩および(C)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_pCF(CF_3)_2CONH(CH_2)_rNH_2$  (ここで、pは4~50であり、rは1~6である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸アミド化合物を用いて、(D)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_mRf$  (ここで、Rfはパーフルオロアルキル基であり、mは5以上の整数である)で表わされるパーフルオロポリエーテル系基油中に分散せしめたフッ素ベース磁性流体を用いた有機溶媒用磁性流体シール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機溶媒用磁性流体シールに関する。更に詳しくは、フッ素ベース磁性流体よりなる有機溶媒用磁性流体シールに関する。

【0002】

【従来の技術】磁性流体シールは、固体接触のない低トルク損失シールとして各種用途に広く用いられており、例えば飛来する微量のダストやミストをシールする防塵シール、真空/加圧等の気体の圧力差をシールするガスシール等が主な用途とされている。しかるに、これらの磁性流体シールにあつては、磁性流体が大量の液体と接することなどは想定しておらず、液体シールとしての用途は殆んど存在していない。

【0003】わずかに、特開昭63-195475号公報に、“液体のシール装置としては磁性流体が液体と混合して劣化し易いため、シール機能を長期間安定して維持することは困難であり、そのような実用例はない”とした上で、磁性流体が劣化して磁性流体シールが破壊した場合、新たな磁性流体を供給する機構的な工夫が提案されている。

【0004】また、実公昭62-31740号公報には、液体をシールする磁性流体シール装置に関して、軸外周部に動圧発生溝を設けて磁性流体シール部へ流入する液体を強制的に排除し、磁性流体と液体とが接触しないようにしてシール性能を確保する工夫が提案されている。上記各例にみられるように、磁性流体を用いた液体シールは、

シールを破壊しないように磁性流体を供給し続ける方法や実質的にはガスシールの形態を採用した方法であり、直接液体を長期間安定してシールするものではなかった。

【0005】一方、従来から使用されている磁性流体の基油は、主に炭化水素系やエステル系である。このような基油を用いた磁性流体が有機溶媒に接すると、次のような2種類の劣化現象がみられる。

(1)基油が液状の有機溶媒によって抽出され、磁性流体中の磁性微粒子が分離され、析出する。

(2)磁性流体中に有機溶媒が溶解し、磁性微粒子の分散安定性が失われて磁性微粒子が凝集するようになる。このような現象は、液状の有機溶媒ばかりではなく、有機溶媒蒸気の場合にもみられる。

【0006】このような現象が発生すると、磁性流体はその特性を失ない、それが磁性流体シールとして使用された場合には、有機溶媒との接触によるシール破壊を免れることができなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液体状態乃至気体状態の有機溶媒と接しても、その性能を劣化させることなく、シール性能を安定に保つことができる有機溶媒用磁性流体シールを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(A)磁性微粒子を、(B)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_nCF(CF_3)_2COOM$  (ここで、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基であり、nは4~50である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸塩および(C)一般式

$F[CF(CF_3)_2O]_pCF(CF_3)_2CONH(CH_2)_qNH_2$  または  $F[CF(CF_3)_2O]_pCF(CF_3)_2CONH(CH_2)_rNH_2$

(ここで、pは4~50であり、qは2~20であり、rは1~6である)で表わされるパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類を用いて、(D)一般式  $F[CF(CF_3)_2O]_mRf$  (ここで、Rfはパーフルオロアルキル基であり、mは5以上の整数である)で表わされるパーフルオロポリエーテル系基油中に分散せしめたフッ素ベース磁性流体を用いた有機溶媒用磁性流体シールによって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】磁性微粒子としては、一般にフェライト類微粒子が用いられる。フェライト類微粒子としては、任意の方法によって製造されたものが用いられるものの、好ましくは純度、粒径の制御、そして何よりも生産性の点で有利である共沈法によって製造されたフェライト類微粒子、例えばマグネタイト( $Fe_3O_4$ )、ニッケルフェライト( $NiO \cdot Fe_2O_3$ )、マンガンフェライト( $MnO \cdot Fe_2O_3$ )、コバルトフェライト( $CoO \cdot Fe_2O_3$ )、ニッケル-亜鉛フェライト( $Ni \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、マンガン-亜鉛フェライト( $Mn \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )、コバルト-亜鉛フェライト( $Co \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ )等が好んで用いられる。

【0010】これら以外にも、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト等の金属またはそれらのホウ化物、窒化物、炭化物等の微粒子、更にはこれらの金属とマグネシウム、アルミニウム、亜鉛、銅、ニオブ、モリブデン、ガリウム、インジウム、ジルコニウム、カドミウム、錫等の少なくとも一種との合金またはそれらのホウ化物、窒化物、炭化物等の微粒子なども用いることができる。

【0011】一般に、磁性微粒子は親水性が強いため、そのままでは基油中で凝集してしまい、磁性流体を形成し得ない。そこで、磁性微粒子の表面に基油との親和性を高め、凝集を防止する必要がある。親和性を高めかつ凝集を防止するために用いられる化合物は、一分子が親フッ素基とフェライト類への吸着力の強い極性基によって構成されていることが好ましい。また、親フッ素基には、微粒子の凝集を防止するために、ある程度の弾性を有する鎖長が必要であり、溶媒への溶解性や分散能などから、パーフルオロエーテル基を持つものが選択される。

【0012】これらの観点から、前記一般式で表わされるようなパーフルオロエーテルカルボン酸塩が用いられる。かかるパーフルオロエーテル系カルボン酸塩は、くり返し単位 $n$ が4〜50のヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーから導かれるカルボン酸のアルキルエステルを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の水溶液で加水分解することにより得られる。

【0013】また、前述の如くパーフルオロエーテルカルボン酸塩を用いたのみでは分散性が悪いので、これと共に前記2種類のパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類の少なくとも一種が用いられる。これら2種類のパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類を得る際、ヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーカルボン酸もしくはそのアルキルエステル等に反応させる $\alpha, \omega$ -ジアミノアルカンとしては炭素数が2〜20、好ましくは8〜12のものが用いられる。炭素数がこれより少ないものを用いると、鎖長が短かすぎて凝集が防止されず、一方これより鎖長の長いものを用いると、磁性流体の粘度特性などが低下するようになる。

【0014】これら2種類のパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類の一般式において、 $p, q, r$ の値がこのような範囲内に限定されるのは、これ以外の値のものを用いた場合には、得られる磁性流体に分散性の低下や粘度の増加などの性能低下がみられるためである。

【0015】磁性流体は、パーフルオロエーテルカルボン酸塩およびパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類の存在下において、磁性微粒子をパーフルオロポリエーテル系基油中に分散せしめることによって調製される。パーフルオロエーテルカルボン酸塩は、磁性微粒子100重量部当り約10〜100重量部、好ましくは約20〜50重量部の割合で、またパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類化合物は、パーフルオロポリエーテル系基油100重

量部当り約0.1〜50重量部、好ましくは約1〜20重量部の割合でそれぞれ用いられ、これらは同時にあるいは任意の順序で添加されて用いられる。

【0016】また、パーフルオロポリエーテル系基油としては、次のような一般式で表わされるようなものが、磁性微粒子100重量部当り約100〜1000重量部、好ましくは約150〜500重量部の割合で用いられ、実際には市販品、例えばNOKクリューバー製品BARRIERTAシリーズのもの等を用いることができる。



Rf: パーフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1〜3のパーフルオロアルキル基

m: 5以上の整数、好ましくは15〜50(平均)

【0017】分散処理は、ホモジナイザ、ボールミル、超音波照射等を用いる常法に従って行われるが、この際フロリナートFC-72(住友3M製品)などのフッ素化有機溶媒を共存させて分散液の調製を容易とし、調製後用いられた有機溶媒を留去し、その後遠心分離して分散不良微粒子を除去することにより磁性流体を得ることができ

る。

【0018】得られたフッ素ベース磁性流体は、磁気回路中に形成された微小間隙に注入され、磁性流体シールを形成する。磁性流体シールの構造は特に限定されず、一般にシャフト、磁極、磁石および磁性流体によって構成され、磁性流体はシャフト、磁極および磁石によって形成される磁気回路のシャフトと磁極との間に形成される微小間隙に注入され、有機溶媒に対するシール作用を発現する。

【0019】磁性流体の基油として用いられるパーフルオロポリエーテル系基油は、炭化水素系、ケトン系、アルコール系、エステル系、エーテル系、アミド系、シリコン系、高分子量各種油等の有機溶媒によって劣化することなく、すぐれた耐久性(化学的安定性)を有しており、前記一般式における $m$ の値が平均5以上であれば、有機溶媒蒸気によっても劣化することはない。ただし、劣化現象の一つである基油の有機溶媒による抽出を防止するという観点からは、 $m$ の値が平均15以上であることが好ましい。

【0020】

【発明の効果】本発明に係る有機溶媒用磁性流体シールは、液体状態乃至気体状態の有機溶媒と接しても、その性能を劣化させることなく、シール性能を安定に保つことができる。

【0021】ここで用いられるフッ素ベース磁性流体の調製に用いられたパーフルオロエーテルカルボン酸塩およびパーフルオロエーテルカルボン酸アミド類は、フェライト類微粒子の表面を被覆するように吸着されているため、有機溶媒がフェライト類微粒子表面に吸着され、磁性流体中での微粒子の分散安定性が失われるのを有効に防止する作用をも示している。

【0022】

\*【0023】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。 \*

## 実施例1

共沈法マグネタイト微粒子	5g
$F[CF(CF_3)CF_2O]nCF_2CF_3$ (n=平均21)	40g
$F[CF(CF_3)CF_2O]mCF(CF_3)COONa$ (m=平均8)	3g
$F[CF(CF_3)CF_2O]mCF(CF_3)CONH(CH_2)_2NH_2$ (m=平均15)	5g

【0024】以上の各成分からなる混合物について、24時間の超音波照射による分散処理を行ない、50gのフッ素ベース磁性流体を得た。

【0025】得られたフッ素ベース磁性流体10μlを、10mm径のシャフトを貫入したボールベアリング/永久磁石/ボールベアリング型の磁気回路の微小間隙(0.1mm)に注入し、磁性流体シールを作製した。注入された磁性流体に各種の有機溶媒を接触させ、シール部に0.1kPaの圧力が作用する状態で、100rpmの回転速度でシャフトを100時間回転させ、磁性流体の状態を観察した。

【0026】実施例2

※実施例1において、フッ素系基油としてn=平均12のものを同量(40g)用い、50gの磁性流体を得、これについて同様の試験が行われた。

【0027】比較例

実施例1において、フッ素系基油の代りに炭化水素系基油(ドデシルベンゼン)を同量用い、またフッ素系表面処理剤の代りにオレイン酸ナトリウム2gおよびエルカ酸ナトリウム2gを用い、45gの磁性流体を得、これについて同様の試験が行われた。

【0028】以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

表

有機溶媒	実施例1	実施例2	比較例
n-ヘキサン	変化なし	250時間でシール破壊	2時間でシール破壊
メタノール	"	変化なし	8時間でシール破壊
アセトン	"	"	8時間でシール破壊
酢酸エチル	"	"	6時間でシール破壊
ジイソプロピルエーテル	"	"	6時間でシール破壊
ジメチルホルムアミド	"	"	50時間でシール破壊
ヘキサメチルジシロキサン	"	250時間でシール破壊	4時間でシール破壊

フロントページの続き

(72)発明者 幸田 稔  
茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内

(72)発明者 菅野 隆夫  
茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内